



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 8月29日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-260418

[ST.10/C]:

[JP 2001-260418]

出 願 人

Applicant(s):

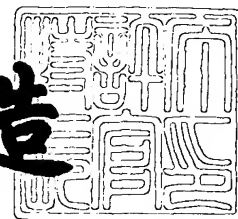
遠藤 守信

株式会社ジーエスアイクレオス

2002年 5月21日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2002-3037392

【書類名】 特許願

【整理番号】 GSI-0005

【提出日】 平成13年 8月29日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 D01F 9/127

【発明の名称】 フッ素化炭素繊維、これを用いた電池用活物質および固体潤滑材

【請求項の数】 6

【発明者】

 【住所又は居所】 長野県須坂市北原町 6 1 5

 【氏名】 遠藤 守信

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都千代田区九段南二丁目 3 番 1 号 グンゼ産業株式会社内

 【氏名】 柳澤 隆

【特許出願人】

 【識別番号】 000121235

 【氏名又は名称】 遠藤 守信

【特許出願人】

 【識別番号】 000105154

 【氏名又は名称】 グンゼ産業株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100077621

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 綿貫 隆夫

【選任した代理人】

 【識別番号】 100092819

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 堀米 和春

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2001- 81742

【出願日】 平成13年 3月21日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006725

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 フッ素化炭素繊維、これを用いた電池用活物質および固体潤滑材

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 底の無いカップ形状をなす炭素網層が多数積層した、気相成長法による炭素繊維であって、炭素網層の端面が露出している炭素繊維がフッ素化されて、 C_xF_y で表される構造をもつことを特徴とするフッ素化炭素繊維。

【請求項 2】 節の無い中空状をなすことを特徴とする請求項 1 記載のフッ素化炭素繊維。

【請求項 3】 中空部の内表面側の炭素網層の端面も露出していることを特徴とする請求項 2 記載のフッ素化炭素繊維。

【請求項 4】 2 %以上の外表面で炭素網層の端面が露出していることを特徴とする請求項 1、2 または 3 記載のフッ素化炭素繊維。

【請求項 5】 請求項 1、2、3 または 4 記載のフッ素化炭素繊維を少なくとも一部に含むことを特徴とする電池用活物質。

【請求項 6】 請求項 1、2、3 または 4 記載のフッ素化炭素繊維を一部に含むことを特徴とする固体潤滑材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はフッ素化炭素繊維、これを用いた電池用活物質および固体潤滑材に関する。

【0002】

【従来の技術】

気相成長法による炭素繊維が知られている。

この炭素繊維は、ベンゼンやメタンなどの炭化水素を $700^{\circ}\text{C} \sim 1000^{\circ}\text{C}$ 程度の温度で熱分解して得られる炭素が、超微粒の鉄やニッケルなどの触媒粒子を核として成長した短繊維である。

炭素繊維は、炭素網層が同心状に成長したもの、炭素網層が軸線に垂直に成長

したものがあるが、触媒、温度領域、フローレート等の気相成長条件によっては、炭素網層の積層が繊維軸に対して一定の角度で傾斜したヘリンボン（herring-bone）構造をなすものもある。

【 0 0 0 3 】

【発明が解決しようとする課題】

ところで、気相成長法による宿命であるが、気相成長法で製造された炭素繊維の表面には、十分に結晶化していない、アモルファス状の余剰炭素が堆積した、薄い堆積層が形成される。この堆積層が存在する故に、この炭素繊維は、一般的に表面の活性度が低い。

また、ヘリンボン構造をなす気相成長法による炭素繊維の用途もほとんど開発されていなかった。

【 0 0 0 4 】

本発明は、このヘリンボン構造をなす炭素繊維の表面を活性化することでフッ素化を可能としたものであり、その目的とするところは、フッ素化炭素繊維、これを用いた電池用活物質および固体潤滑材を提供するにある。

【 0 0 0 5 】

【課題を解決するための手段】

本発明に係るフッ素化炭素繊維は、底の無いカップ形状をなす炭素網層が多数積層した、気相成長法による炭素繊維であって、炭素網層の端面が露出している炭素繊維がフッ素化されて、 C_xF_y で表される構造をもつことを特徴とする。

前記炭素繊維が節の無い中空状をなすことを特徴とする。

また、中空部の内表面側の炭素網層の端面も露出していることを特徴とする。

2%以上（さらに好ましくは7%以上）の外表面で炭素網層の端面が露出していることが好ましい。

上記フッ素化炭素繊維は、リチウムイオン電池等の電池活物質、固体潤滑材等としての用途に用いて好適である。

【 0 0 0 6 】

【発明の実施の形態】

以下本発明の好適な実施の形態を添付図面に基づき詳細に説明する。

本発明で用いる気相成長法による炭素繊維は、底の無いカップ形状をなす炭素網層が多数積層した構造をなす（以下ヘリンボン構造の炭素繊維という）。

以下に製造方法の一例を説明する。

反応器は公知の縦型反応器を用いた。

原料にベンゼンを用い、ほぼ20℃の蒸気圧となる分圧で、水素気流により反応器に、流量0.3 l/hでチャンバーに送り込んだ。触媒はフェロセンを用い、185℃で気化させ、ほぼ 3×10^{-7} mol/sの濃度でチャンバーに送り込んだ。反応温度は約1100℃、反応時間が約20分で、直径が平均約100 nmのヘリンボン構造の炭素繊維が得られた。原料の流量、反応温度を調節する（反応器の大きさによって変更される）ことで、底の無いカップ形状をなす炭素網層が多数積層され、数十nm～数十μmの範囲に互って節（ブリッジ）の無い中空の炭素繊維が得られる。

【0007】

図1は、上記気相成長法によって製造したヘリンボン構造の炭素繊維の透過型電子顕微鏡写真の複写図、図2はその拡大図、図3はその模式図である。

図から明らかなように、傾斜した炭素網層10を覆って、アモルファス状の余剰炭素が堆積した堆積層12が形成されていることがわかる。14は中心孔である。

このような堆積層12が形成されている炭素繊維を、400℃以上、好ましくは500℃以上、一層好ましくは520℃以上530℃以下の温度で、大気中で1～数時間加熱することにより、堆積層12が酸化されて熱分解し、除去されて炭素網層の端面（六員環端）が一部露出する。

あるいは、超臨界水により炭素繊維を洗浄することによっても堆積層12を除去でき、炭素網層の端面を露出させることができる。

あるいはまた上記炭素繊維を塩酸または硫酸中に浸漬し、スターラーで攪拌しつつ80℃程度に加熱しても堆積層12を除去できる。

【0008】

図4は、上記のように約530℃の温度で、大気中1時間熱処理したヘリンボン構造の炭素繊維の透過型電子顕微鏡写真の複写図、図5はその拡大図、図6は

さらにその拡大図、図 7 はその模式図である。

図 5 ～ 図 7 から明らかなように、上記のように熱処理を行うことによって、堆積層 1 2 の一部が除去され、炭素網層 1 0 の端面（炭素六員環端）が露出していることがわかる。なお、残留している堆積層 1 2 もほとんど分解されていて、単に付着している程度のものと考えられる。熱処理を数時間行い、また超臨界水での洗浄を併用すれば、堆積層 1 2 を 1 0 0 % 除去することも可能である。

また、図 4 に明らかなように、炭素繊維 1 0 は、底の無いカップ形状をなす炭素網面が多数積層しており、少なくとも数十 nm ～ 数十 μ m の範囲で中空状をなしている。

中心線に対する炭素網層の傾斜角は $25^{\circ} \sim 35^{\circ}$ 位である。

【 0 0 0 9 】

また、図 6 や図 7 に明確なように、炭素網層 1 0 の端面が露出している外表面および内表面の部位が、端面が不揃いで、nm（ナノメートル）、すなわち原子の大きさレベルでの微細な凹凸 1 6 を呈していることがわかる。図 2 に示すように、堆積層 1 2 の除去前は明確でないが、上記の熱処理により堆積層 1 2 を除去することによって、凹凸 1 6 が現れた。

露出している炭素網層 1 0 の端面は、他の原子と結びつきやすく、きわめて活性度の高いものである。これは大気中での熱処理により、堆積層 1 2 が除去されつつ、露出する炭素網層の端面に、フェノール性水酸基、カルボキシル基、キノン型カルボニル基、ラクトン基などの含酸素官能基が増大し、これら含酸素官能基が親水性、各種物質に対する親和性が高いからと考えられる。

また中空構造をなすこと、および凹凸 1 6 によるアンカー効果は大きい。

【 0 0 1 0 】

図 8 は、ヘリンボン構造の炭素繊維（サンプル NO. 2 4 P S）を、大気中で、1 時間、それぞれ 500°C 、 520°C 、 530°C 、 540°C で熱処理した後の、炭素繊維のラマンスペクトルを示す。

上記熱処理を行うことによって、堆積層 1 2 が除去されることは図 5 ～ 図 7 で示したが、図 8 のラマンスペクトルから明らかなように、D ピーク（ 1360 cm^{-1} ）および G ピーク（ 1580 cm^{-1} ）が存在することから、このものは炭素

繊維であるとともに、黒鉛化構造でない炭素繊維であることが示される。

【 0 0 1 1 】

すなわち、上記ヘリンボン構造の炭素繊維は、炭素網面のずれた（グラインド）乱層構造（Turbostratic Structure）を有していると考えられる。

この乱層構造炭素繊維では、各炭素六角網面が平行な積層構造は有しているが各六角網面が平面方向にずれた、あるいは回転した積層構造となっていて、結晶学的規則性は有しない。

【 0 0 1 2 】

図 9 は、上記熱処理を行って炭素網層の端面を露出させた、サンプル N O . 1 9 P S と、サンプル N O . 2 4 P S の炭素繊維のラマンスペクトルを示す。

また図 1 0 は、上記炭素網層の端面を露出させた、サンプル N O . 1 9 P S と、サンプル N O . 2 4 P S の炭素繊維に 3 0 0 0 ℃ の熱処理（通常の黒鉛化処理）を行った後の炭素繊維のラマンスペクトルを示す。

図 1 0 に示すように、炭素網層の端面を露出させた炭素繊維に黒鉛化処理を行っても、D ピークが消失しないことがわかる。これは、黒鉛化処理を行っても黒鉛化していないことを示す。

図示しないが、X 線回折を行っても、1 1 2 面の回折線が出てこないことから、上記炭素繊維は黒鉛化していないことが判明した。

【 0 0 1 3 】

黒鉛化処理を行っても黒鉛化しないということは、黒鉛化しやすい堆積層 1 2 が除去されているからと考えられる。また、残ったヘリンボン構造の部位が黒鉛化しないということが明らかとなった。

上記のように、高温雰囲気下でも黒鉛化しないことは、熱的に安定であることを意味する。

【 0 0 1 4 】

次に、上記炭素網層の端面を露出させた炭素繊維のフッ素化について説明する。

フッ素化に用いた条件は以下のとおりである。

すなわち、上記炭素繊維をニッケルボートに充填し、フッ素化用のニッケル管

(内径 5 0 m m ϕ) 中に設置した。フッ素との反応温度は 3 4 0 $^{\circ}\text{C}$ 、フッ素分圧 4 6 0 m m H g、窒素分圧 3 1 0 m m H g である。反応時間は 7 2 時間であった。

なお、フッ素化を促進させるために、フッ化銀などの触媒を用いることができる。

形成物はいずれも純白の線状となって得られ、この色から、 C_xF_y で表される構造をもつフッ素化炭素繊維が良好に形成されたことが知られる。

フッ素化の条件は上記に限られないことはもちろんである。

【 0 0 1 5 】

なお、炭素網層が繊維軸と同心状に成長した炭素繊維のフッ素化については知られている。

しかしながら、この炭素繊維をフッ素化した場合、層間に進入したフッ素原子によって、炭素網層がフッ素原子が進入した側に引き寄せられる結果、炭素網層が断面ジグザグ状となって破壊されてしまい、フッ素化により炭素繊維は粉状となって、繊維状の形態を失う。したがって、繊維状をなすことによる有為さが失われてしまう不具合がある。

【 0 0 1 6 】

この点、上記ヘリンボン構造をなす炭素繊維は、炭素網層が繊維軸に対して傾斜していること、黒鉛化しない乱層構造を呈していることが原因と考えられるが、フッ素化した場合にあっても、繊維状を呈している。

このように、本実施の形態のフッ素化炭素繊維は、繊維状を維持していることから、高い電導性と優れた機械的強度を有していて、リチウム一次電池の正極材もしくは正極材の添加剤として良好に用いることができ、従来の共有結合型のフッ化炭素を用いるときより一段と高出力の電池が得られ、優れた電池用活物質として利用することができる。

【 0 0 1 7 】

また、本実施の形態のフッ素化炭素繊維は、繊維状を維持しているから、A B 面間の滑りを維持し、エポキシ樹脂等の樹脂、油脂などの基材材料に配合した場合、優れた潤滑性を有している。

その他、本実施の形態に係るフッ素化炭素繊維は、撥水・撥油剤、非粘着性付与剤、導電性付与剤、各種の複合材、静電現像用のトナー添加剤やキャリア被覆層添加剤、定着ローラ、リン酸型燃料電池、空気／亜鉛電池、ニッケル／水素蓄電池等の多くの用途に有用である。

【 0 0 1 8 】

【発明の効果】

本発明に係るフッ素化炭素繊維は、繊維状を維持していることから、高い電導性と優れた機械的強度を有している。

したがって、リチウム一次電池の正極材もしくは正極材の添加剤として良好に用いることができ、従来の共有結合型のフッ化炭素を用いるときより一段と高出力の電池が得られ、優れた電池用活物質として利用することができる。

また、本発明に係るフッ素化炭素繊維は、繊維状を維持しているから、A B 面間の滑りを維持し、エポキシ樹脂等の樹脂、油脂などの基材材料に配合した場合、優れた潤滑性を有している。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

気相成長法によって製造したヘリンボン構造の炭素繊維の透過型電子顕微鏡写真の複写図である。

【図 2】

図 1 の拡大図である。

【図 3】

図 2 の模式図である。

【図 4】

約 5 3 0 ℃ の温度で、大気中 1 時間熱処理したヘリンボン構造の炭素繊維の透過型電子顕微鏡写真の複写図である。

【図 5】

図 4 の拡大図である。

【図 6】

図 5 のさらに拡大図である。

【図 7】

図 6 の模式図である。

【図 8】

ヘリンボン構造の炭素繊維（サンプル NO. 2 4 P S）を、大気中で、1 時間、それぞれ 5 0 0℃、5 2 0℃、5 3 0℃、5 4 0℃で熱処理した後の、炭素繊維のラマンスペクトルを示す。

【図 9】

上記熱処理を行って炭素網層の端面を露出させた、サンプル NO. 1 9 P S と、サンプル NO. 2 4 P S の炭素繊維のラマンスペクトルを示す。

【図 1 0】

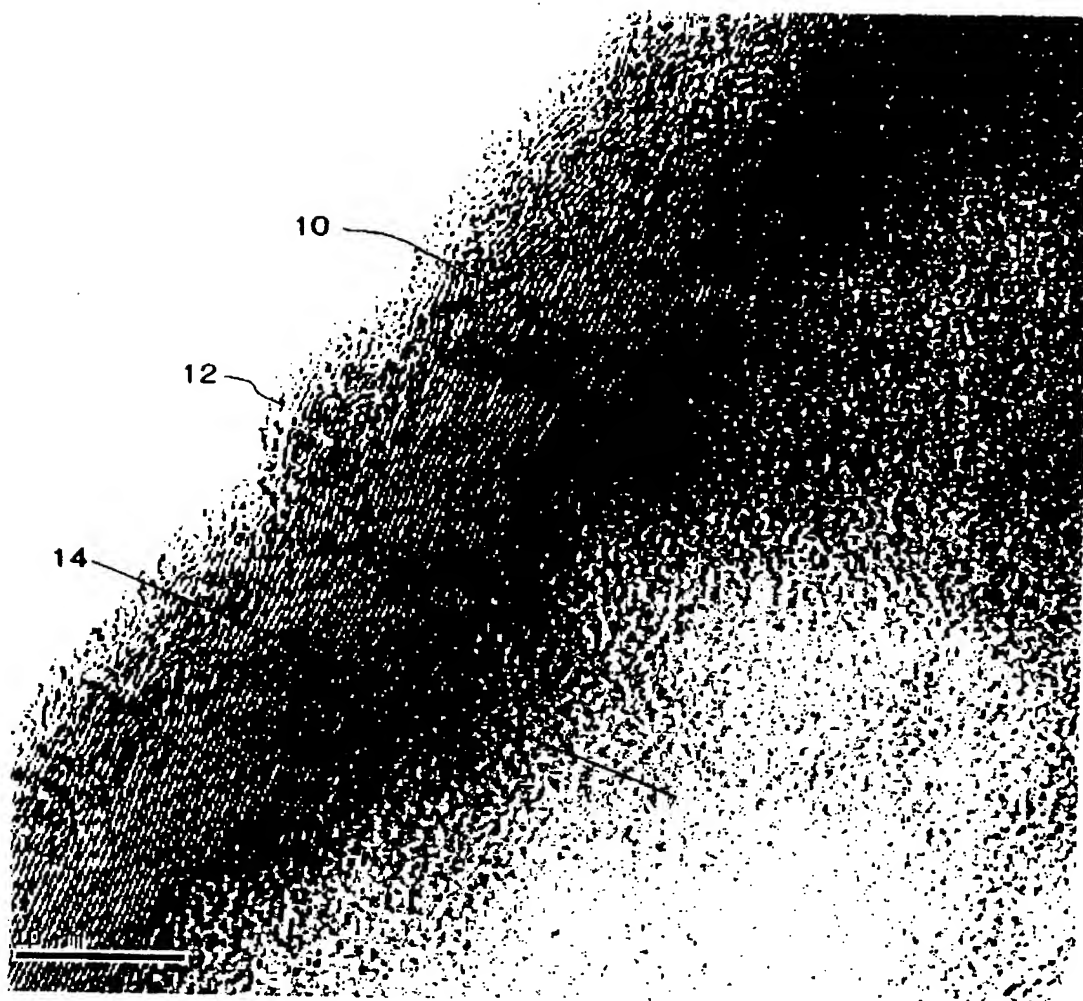
上記炭素網層の端面を露出させた、サンプル NO. 1 9 P S と、サンプル NO. 2 4 P S の炭素繊維に 3 0 0 0℃の熱処理を行った後の炭素繊維のラマンスペクトルを示す。

【符号の説明】

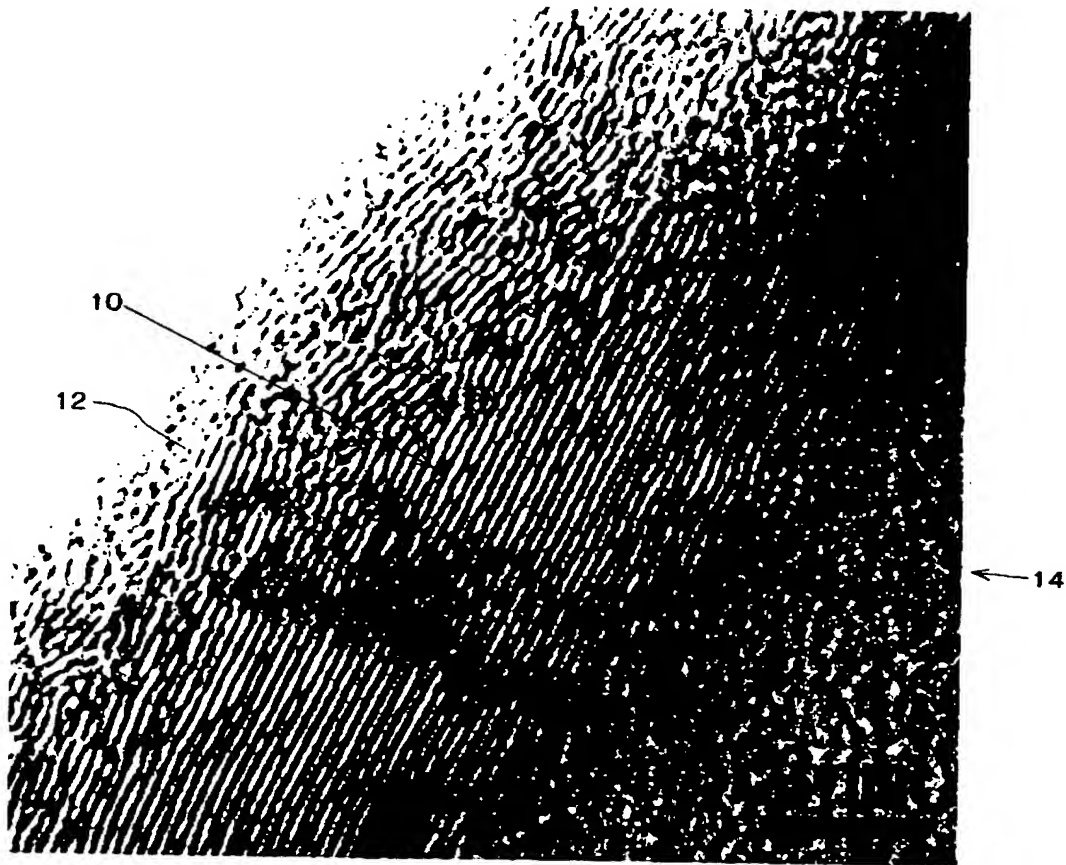
- 1 0 炭素網層
- 1 2 堆積層
- 1 4 中心孔
- 1 6 凹凸

【書類名】 図面

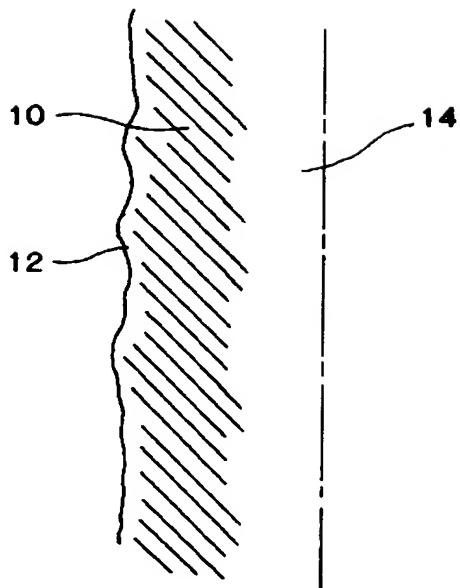
【図 1】



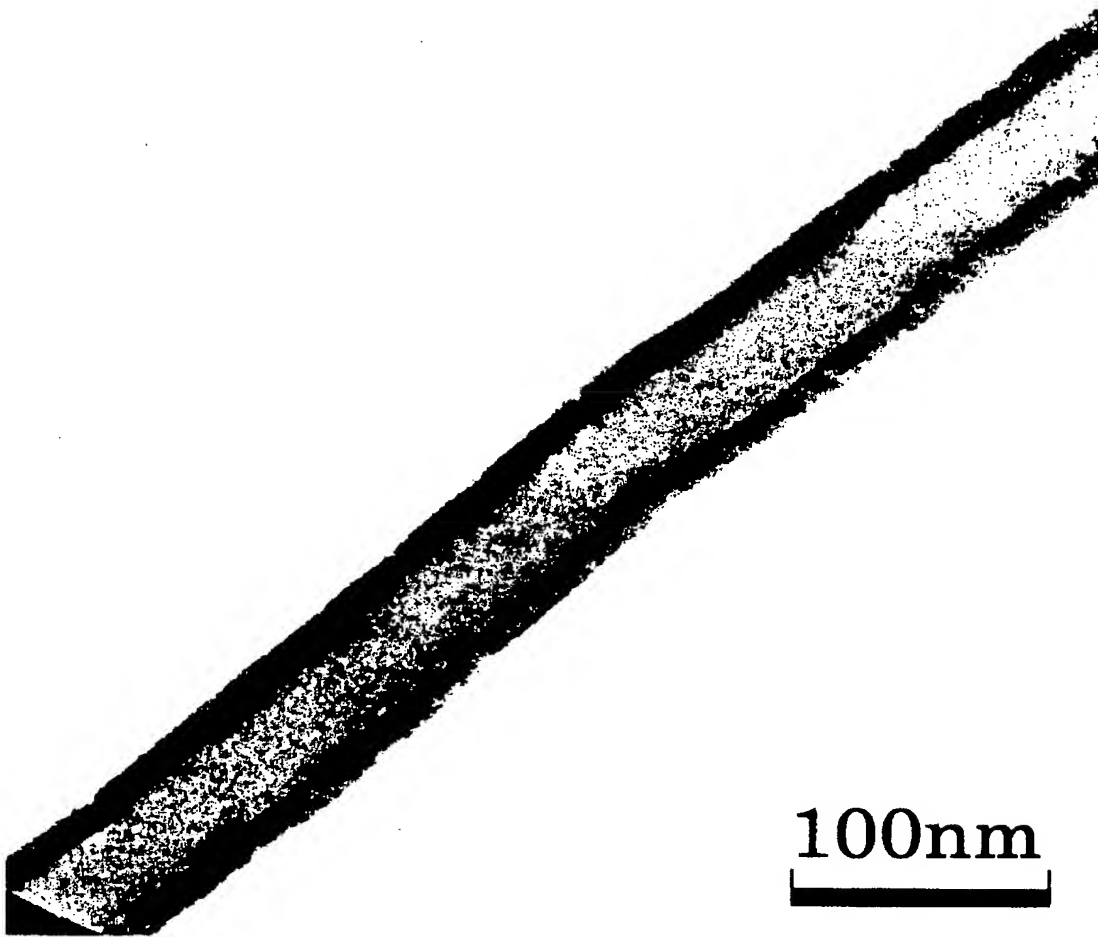
【図 2】



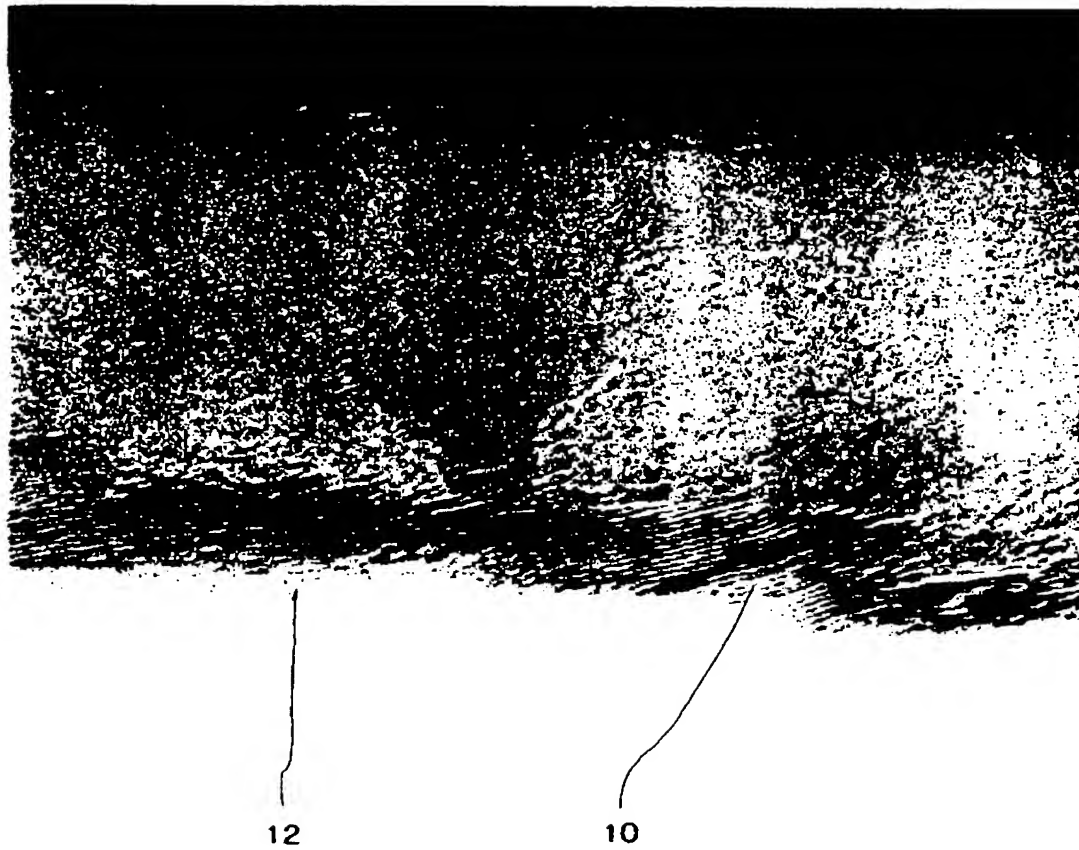
【図 3】



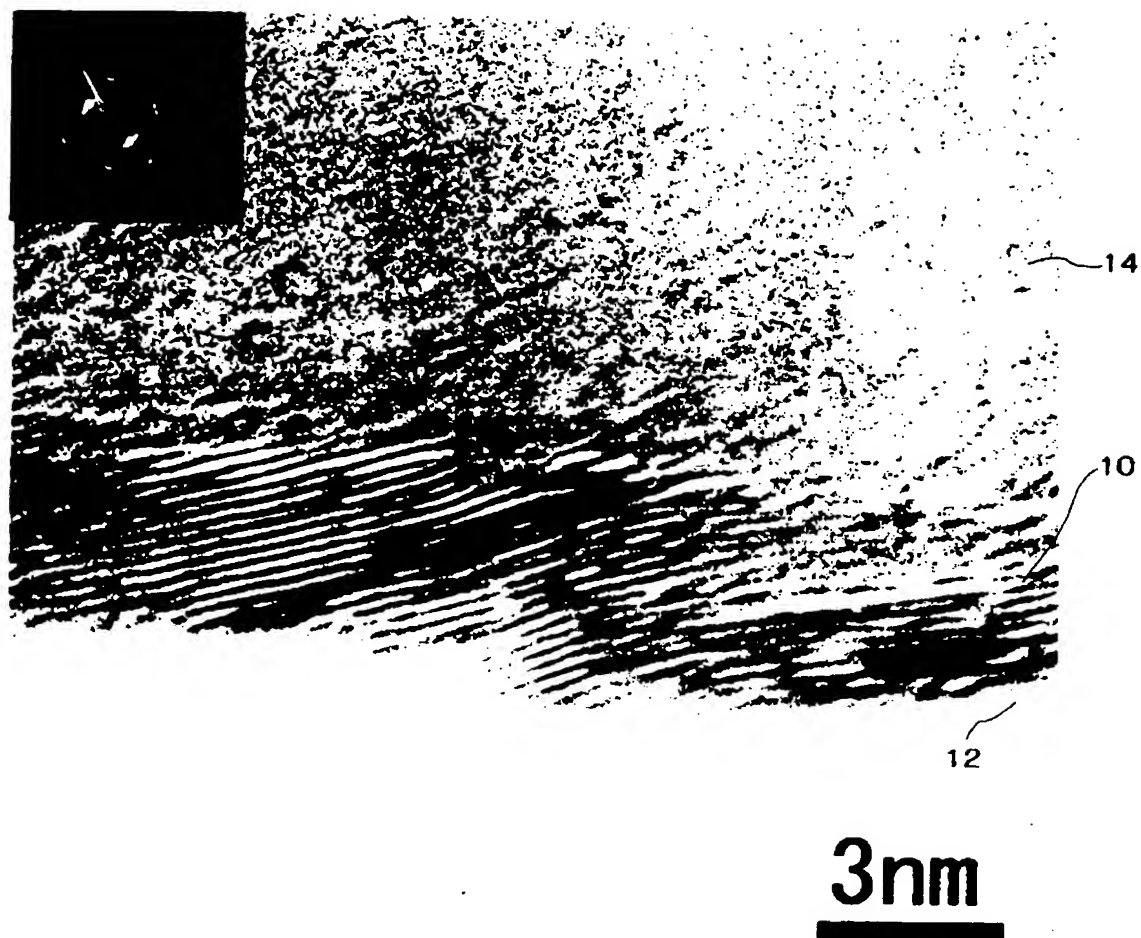
【図 4】



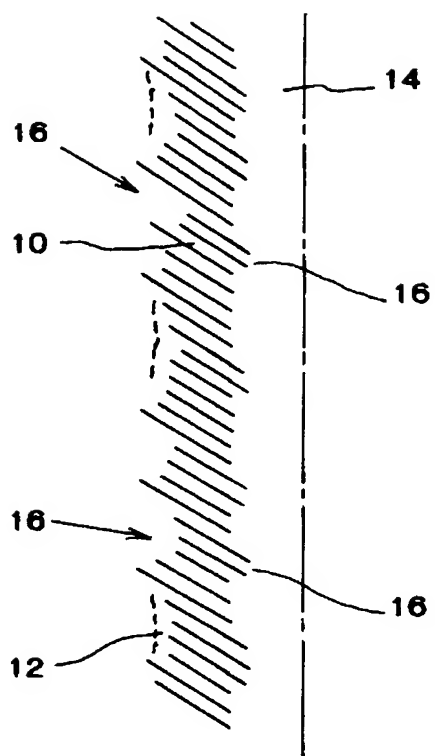
【図 5】



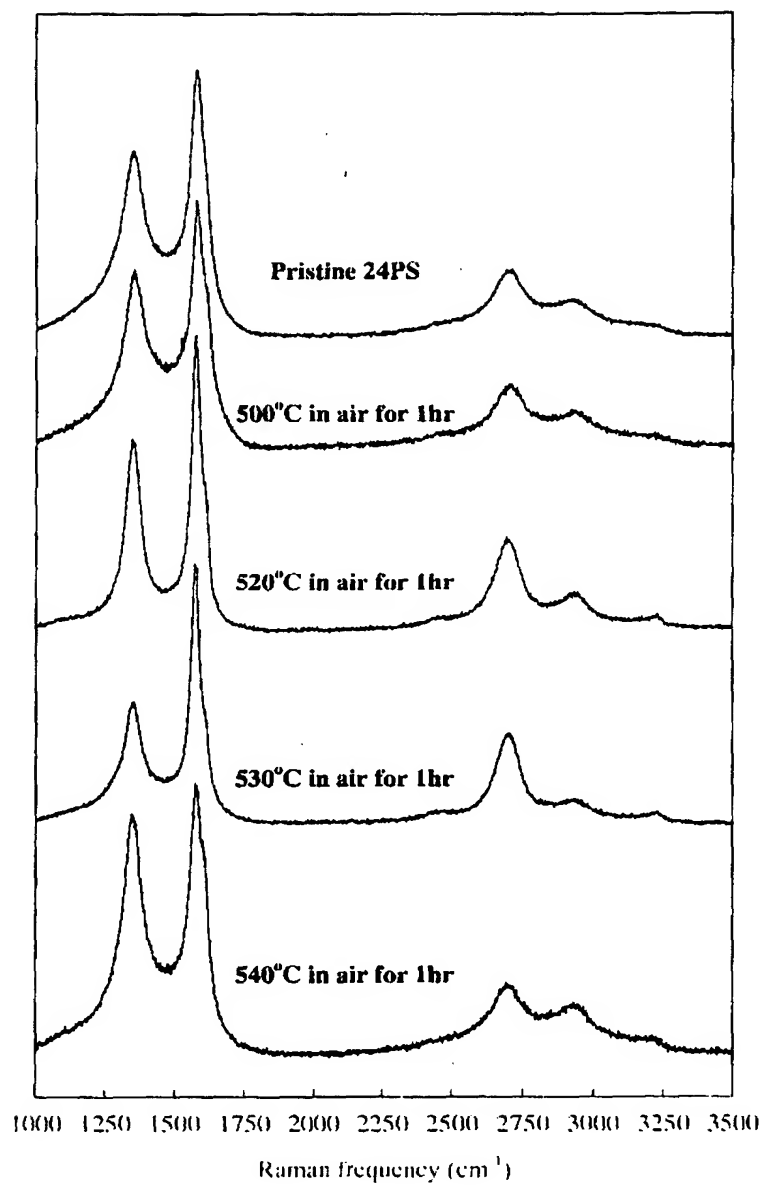
【図6】



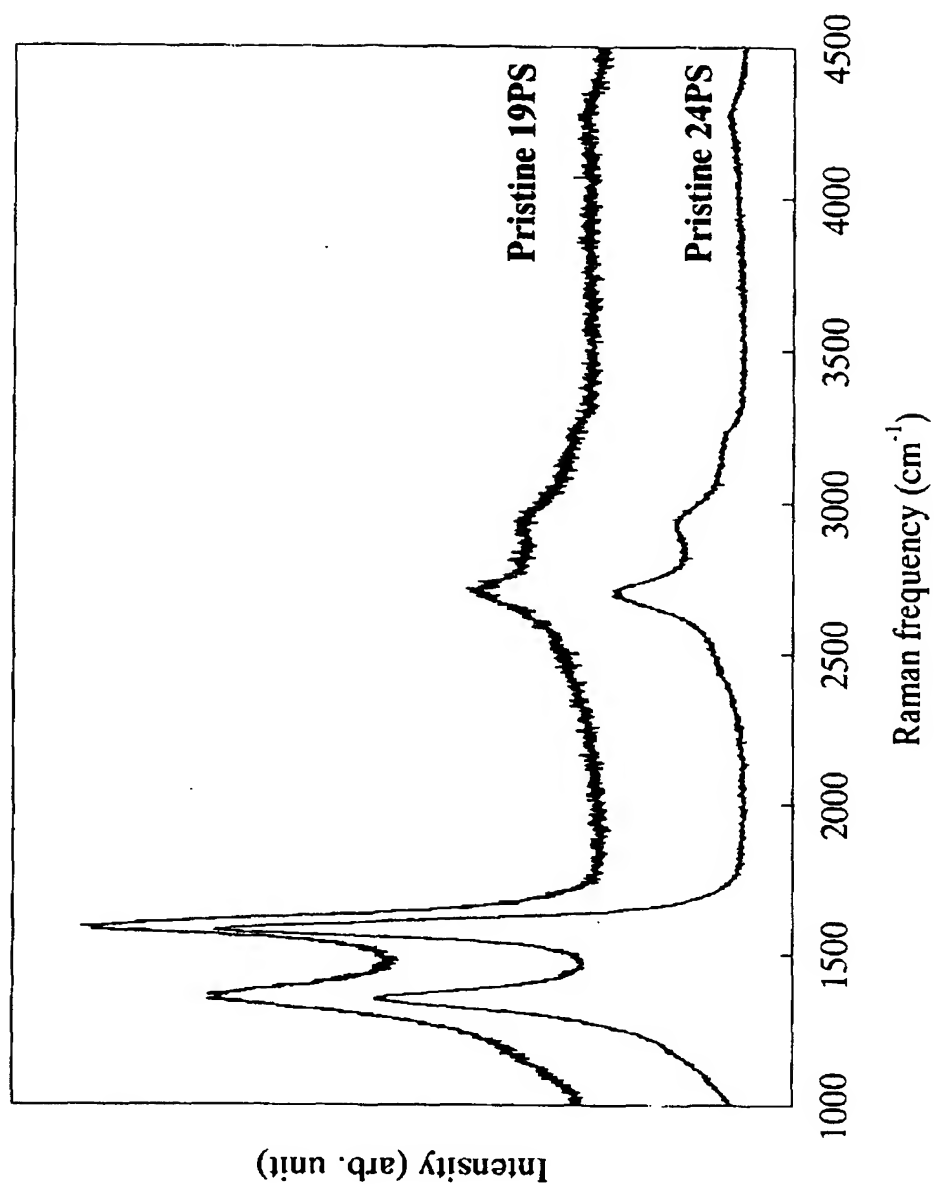
【図 7】



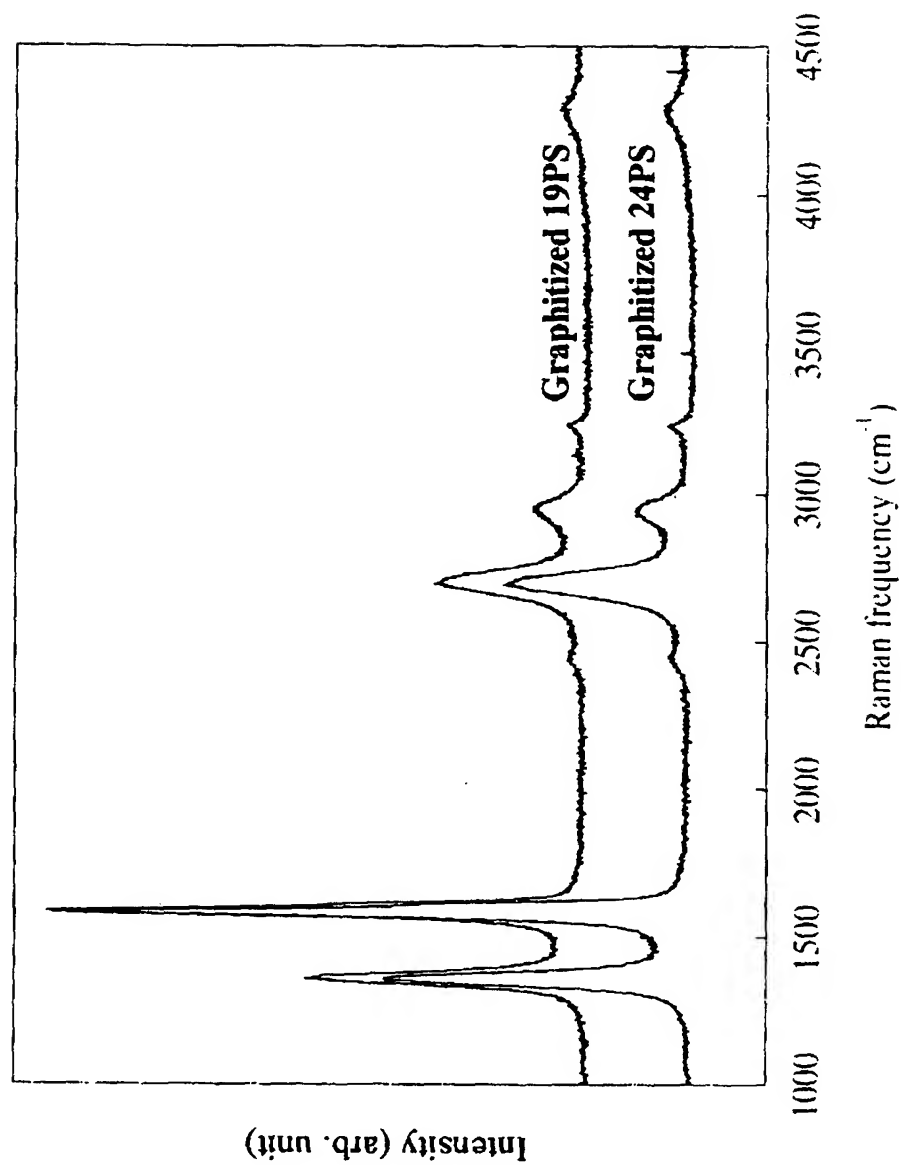
【図 8】



【図9】



【図 10】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 フッ素化炭素繊維、これを用いた電池用活物質および固体潤滑材を提供する。

【解決手段】 本発明に係るフッ素化炭素繊維は、底の無いカップ形状をなす炭素網層が多数積層した、気相成長法による炭素繊維であって、炭素網層の端面が露出している炭素繊維がフッ素化されて、 C_xF_y で表される構造をもつことを特徴とする。高い電導性と優れた機械的強度を有している。したがって、リチウム一次電池の正極材もしくは正極材の添加剤として良好に用いることができ、従来の共有結合型のフッ化炭素を用いるときより一段と高出力の電池が得られ、優れた電池用活物質として利用することができる。また、本発明に係るフッ素化炭素繊維は、繊維状を維持しているから、A B 面間の滑りを維持し、エポキシ樹脂等の樹脂、油脂などの基材材料に配合した場合、優れた潤滑性を有している。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000121235]

1. 変更年月日 1990年 8月 9日
[変更理由] 新規登録
住 所 長野県須坂市北原町615
氏 名 遠藤 守信
2. 変更年月日 2002年 1月22日
[変更理由] 住所変更
住 所 長野県須坂市臥竜一丁目4-8
氏 名 遠藤 守信

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000105154]

1. 変更年月日 1994年 7月 4日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都千代田区九段南2丁目3番1号
氏 名 ゲンゼ産業株式会社
2. 変更年月日 2001年11月15日
[変更理由] 名称変更
住 所 東京都千代田区九段南2丁目3番1号
氏 名 株式会社ジーエスアイクレオス